

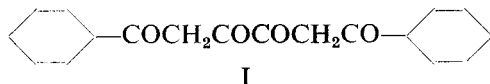
M. Lazarević, M. Jančevska and J. Jančulev

ÜBER EINE SYNTHESE VON 1, 6-DI-(p-CYCLOHEXYL)-1, 3, 4, 6-HEXANTETRON

In Anlehnung an unsere frühere Mitteilungen ^(1, 2, 3, 4, 5) wurden die Synthesen von 1, 6-Di-(p-Cyclohexyl)-1, 3, 4, 6-hexantetron nach Claisen und Brömme durchgeführt.

Cyclohexylmethylketon ^(6, 7, 8, 9) das wir bei der Kondensation gebraucht haben, ist über sein Oxim vom Schmp. 60°C identifiziert worden.

Die Kondensation von zwei Mol Cyclohexylmethylketon mit einem Mol Diäthylloxalat ist mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel durchgeführt worden. Das Tetraketon (I) wurde durch sein Chinoxalinderivat identifiziert.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

DARSTELLUNG VON 1, 6-DI-(p-CYCLOHEXYL)-1, 3, 4, 6-HEXANTETRON I

In einem Rundkolben von 250 ml Inhalt mit Rückflusskühler mit Calciumchlorid werden in 40 ml absoluten Aether 1,15 g (0,05 Mol) Natrium in dünnen Scheiben eingetragen und dann noch so viel Aether zugesetzt, dass das Natrium mit Aether bedeckt wird. Nun wird durch den Kühler tropfenweise 2,3 g (0,5 Mol) absoluten aether ⁽¹⁰⁾ zugegeben. Das Gemisch lässt man 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Danach wird im Kolben 6,3 g (0,05 Mol) Cyclohexylmethylketon zugesetzt und unter Schütteln 3,65 g (0,025 Mol) frisch destilliertes Diäthylloxalat zugegeben. Das Reaktionsgemisch unter eifrigem Schütteln lässt man 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen.

Das Kondensationsgemisch bekam dunkelbraune Färbung. Das gebildete Natriumsalz vom Kondensationsprodukt wird mit konc. HCl und Eis behandelt. Das roxe gelbgefärbte Tetraketon zeigt ein Schmp. von 156—160°C. Nach Umkristallisieren aus absoluten Äthanol erhält man

gelbe Nadeln, dass ein Schmp. 165—166°C zeigt. Ausbeute 3 g (39,5%) der Theorie. Est ist in Äthanol, Aether und Eisessig löslich.

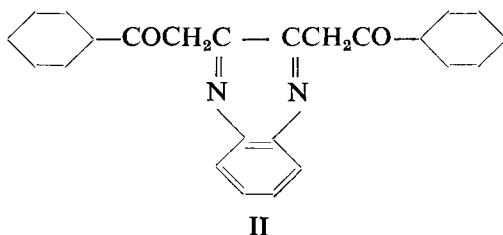
Analyse: $C_{18}H_{26}O_4$ (306, 388)

Ber: C 70,45 H 8,45

Gef: C 70,00 H 8,21

CHINOXALINDERIVAT DES 1, 6-DI-(p-CYCLOHEXYL)-1, 3, 4, 6- HEXANTETRON II

Das Chinoxalinderivat (II) ist durch vierstündiges Erwärmen äquimolekularen Mengen von 1, 6-Di-(p-Cyclohexyl)-1, 3, 4, 6-hexantetron und o-Phenylendiamin in absoluten Äthanol dargestellt worden. Nach wiederholten Umkristallisieren aus abs. Äthanol erhält man orange Nadeln von Schmp. 166—167°C.



Analyse: $C_{24}H_{30}N_2O_2$ (378, 496)

Ber: C 76,15 H 8,00 N 7,40

Gef: C 76,10 H 8,20 N 7,30

LITERATURA

1. E. Brömme und L. Claisen, Ber. 21 (1888) 1134
2. K. Balenović, Experientia 2 (1946) 406
3. J. Jančulev, Croat. Chem. Acta 31 (1959) 127
4. J. Jančulev und B. Podolešov, Jahr. Ber der Naturwissenschaft, Math. Fak. Skopje, Tom 11 (1958) 47
5. J. Jančulev und M. Jančevska, Extrait du Bulletin scientifique Tome 6 No 1 1961-1
6. Nenitzescu, Ciorănescu, Ber., 1936, 69, 1821
7. Hell, Schaal, Ber., 1907, 40, 4162
8. Darzens, Rost, Compt. rend., 1911, 153, 773
9. Walker, Hauser, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 1386
10. H. Lund und I. Bjerrum, Ber., 64 (1931) 210

М. Лазаревиќ, М. Јанчевска и Ј. Јанчулев

ИЗВОД

Опишана е синтезата на 1, 6-Ди-(п-Циклохексил)-1, 3, 4, 6-хексантетрон преку ацилирање на п-Циклохексилметилкетон со диетилуксалат во присуство на натриуметоксид.

Тетракетонот е докажан преку неговиот хиноксалински дериват.

Хемиски институт на Природно-математички факултет
Технолошко-металушки факултет
и Скопје